

S/N unknown

#2
A-1
7-1-01

PATENT

11000 U.S. PRO
09/866180
05/25/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Isao MATSUMOTO Serial No.: unknown
Filed: concurrent herewith Docket No.: 13041.14US01
Title: SPIRALLY-ROLLED ELECTRODES WITH SEPARATOR AND THE
BATTERIES THEREWITH

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EL 815524465 US

Date of Deposit: May 25, 2001

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

By: 

Name: Omesh Singh

Brant Miles

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicants enclose herewith one certified copy of a Japanese application, Serial
No. 2000-327215, filed October 26, 2000, the right of priority of which is claimed under 35
U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.
P.O. Box 2903
Minneapolis, Minnesota 55402-0903
(612) 332-5300

Dated: May 25, 2001

By: 

Douglas P. Mueller

Reg. No. 30,300

DPM/pjk

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年10月26日

出願番号

Application Number:

特願2000-327215

出願人

Applicant(s):

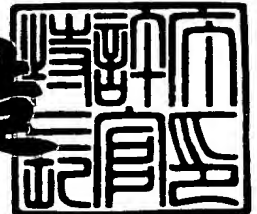
松本 功

三井物産株式会社

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3001613

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0418MI02

【提出日】 平成12年10月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号

 【氏名】 松本 功

【特許出願人】

 【識別番号】 500407983

 【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号

 【氏名又は名称】 松本 功

【特許出願人】

 【識別番号】 000005913

 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目2番1号

 【氏名又は名称】 三井物産株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100104581

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮崎 伊章

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 049456

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【物件名】 図面 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用渦巻状電極群及び電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極とがセパレータを介して渦巻状に捲回されたほぼ同心円状もしくは楕円状の電池用電極群において、

(1) 前記正極及び／又は前記負極が複数枚の電極板の組み合わせにより構成され、

(2) 前記正極及び／又は前記負極におけるそれぞれの前記組み合わせは主材料である活物質または準活物質の合計重量がほぼ一定値となるように構成され、

(3) 複数枚で構成される電極における各電極板が間隔を開けてシリーズに捲回されている

ことを特徴とする電池用渦巻状電極群。

【請求項 2】 前記の正極及び／又は負極を構成するそれぞれの複数枚の電極板が、各々がリード端子またはリード端子に相当する端子を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池用渦巻状電極群。

【請求項 3】 少なくとも前記の正極及び／又は負極を構成するそれぞれの複数枚の電極が捲回方向の端縁に沿った両側に別れて、正極又は負極の活物質または準活物質が除去されている電極芯材がセパレータを超えて露出していることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用渦巻状電極群。

【請求項 4】 薄型ニッケル正極と薄型金属水素化物負極とがセパレータを介して渦巻状に捲回されたほぼ同心円状の電池用電極群であって、

前記薄型ニッケル正極が複数枚の正極板を順次シリーズに捲回されたものであり、

前記薄型金属水素化物負極が一枚又は複数枚の負極板を順次シリーズに捲回されたものであり、

(3) 複数枚の電極板で構成された電極においてそれぞれの電極の活物質重量及び／又は準活物質重量の合計をほぼ一定の値に保つように複数枚の電極板が組み合わせられ、

複数枚の電極板で構成された電極における複数枚の電極板が間隔を開けてシリ-

ズに捲回され、

複数枚の電極板で構成された電極における複数枚の電極板において巻き始め側の電極厚さが巻き終わり側の電極より薄い

ことを特徴とする電池用渦巻状電極群。

【請求項 5】 前記正極及び前記負極を構成する複数枚の電極板のそれぞれが少なくとも 2 つの隅が面取り加工されていることを特徴とする請求項 4 に記載の電池用渦巻状電極群。

【請求項 6】 前記正極及び負極を構成する複数枚の電極板同士の間隔が電極群の構成時に 1. 0 ～ 5. 0 mm の範囲である請求項 4 に記載の電池用渦巻状電極群。

【請求項 7】 前記正極を構成する複数枚の電極同士及び／又は負極を構成する複数枚の電極同士がそれぞれほぼ同じ面積である請求項 4 に記載の電池用渦巻状電極群。

【請求項 8】 正極と負極とがセパレータを介して渦巻状に捲回されたほぼ同心円状もしくは楕円状の電池用電極群が電池ケース内に封口された二次電池であって、

前記電池用電極群が、

(1) 前記正極及び／又は前記負極が複数枚の電極板の組み合わせにより構成され、

(2) 前記正極及び／又は前記負極におけるそれぞれの前記組み合わせは組み合わせが前記電極板の主材料である活物質または準活物質の合計重量をほぼ一定値となるように構成され、

(3) 複数枚で構成される電極における各電極板が間隔を開けてシリーズに捲回されている

ことを特徴とする二次電池。

【請求項 9】 前記電池ケースは、底部の厚さ (t_2) が溶接に耐え得る厚さであり、側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が 1. 5 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 10】 前記電池ケースの側壁面と底部との境界における電池ケース内

側には、肉厚部が設けられていることを特徴とする請求項 9 に記載の二次電池。

【請求項 11】 前記電池ケースの底部には、隣接する二次電池の正極端子が直接もしくは金属製コネクタを介して溶接されていることを特徴とする請求項 9 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、同心円状又は楕円状の渦巻状電極群で構成される二次電池、特に、円筒密閉形二次電池または角型二次電池の電池容量バラツキの低減およびサイクル寿命の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、比較的小型の電池では、通常の乾電池やボタン型、コイン型形状の電池を除いて、一次電池、二次電池を問わず、正極と負極の対向面積を広げて高率放電を可能にする渦巻状の電極群が電極構成法としてよく採用される。しかし、かなりの高率放電が必要な用途には、通常、二次電池を採用することが多く、この電極群の構成法は、二次電池を代表するニッケル／カドミウム蓄電池（Ni／Cd 電池）、ニッケル・水素蓄電池（Ni／MH 電池）およびリチウムイオン電池（Li-ion 電池）の殆どの円筒密閉形電池及び角型密閉形電池に使用され、我国の総電池生産の 50% 以上を占めている。そこで、以下、小型の二次電池を採り上げて説明する。

【0003】

多くの電池系が自然淘汰され、1990 年頃までは工業的な生産規模の二次電池を代表する電池系は、鉛電池と Ni／Cd 電池に絞られていた。とくに後者の電池系は、小型の二次電池電源として、1980 年代の CD やカムコーダなどのポータブル電子機器の急速な普及に応じて、著しく市場を拡大した。その大きな理由は、Ni／Cd 電池が鉛電池より高エネルギー密度を有する、つまり小型且つ軽量化に適することによる。

【0004】

しかし、1990年代に入ってから、さらに高エネルギー密度のNi/MH電池についてさらに軽量のLi-ion電池が開発され、これらの電池がNi/Cd電池の市場に、大きく参入し始めた。これらの新電池系の形状に関しては、Ni/MH電池の場合は、Ni/Cd電池と同様な小型の円筒密閉形電池が主流であり、Li-ion電池は小型の円筒密閉形電池と角型密閉形電池の両者が使用されている。

【0005】

また、前記した民生用途のほかに、最近、ハイブリッド電気自動車（HEV）や電動アシスト自転車などの移動用電源市場が広がりつつあり、民生用途よりやや大きいサイズであるが、小型には属する円筒密閉形のNi/MH電池が主流として採用され始めている。

【0006】

これらの電池における電極群の構造に関しては、Ni/Cd電池、Ni/MH電池およびLi-ion電池の円筒密閉形電池は、基本的には同じ構造であり、一枚の薄い矩形板状の正極と一枚の薄い矩形板状の負極を合成樹脂製セパレータを介してほぼ同心円の渦巻状に捲回された電極群構造である。

【0007】

また、Li-ion電池の角型密閉形電池においても、基本的には同様な渦巻状の電極群構造であるが、同心円ではなく扁平に近い楕円状の渦巻形状にして、これを一方が閉じた角型形状のケースに挿入する構造を一般に採用している。

【0008】

なお、Ni/Cd電池やNi/MH電池の角型密閉形電池では、板状の正負極を交互に複数枚ずつ重ね合わせる構造を採用しているが、このタイプは、現在は市場の占有率が小さい。すなわち、小型二次電池では、電池系を問わず、電極群構造は渦巻状が主流といえる。

【0009】

この渦巻状の電極群構造の従来技術を、さらに具体的に説明するため、小型の円筒密閉形Ni/MH電池の例を取り上げ、以下説明する。

【0010】

Ni/MH電池は、正極にニッケル酸化物粉末（主にオキシ水酸化ニッケル）を、負極にMmNi₅系などの水素吸蔵合金粉末を、それぞれ活物質と準活物質として用い、1セルあたりの電池電圧が約1.2Vの電池系である。ここで、準活物質は水素やリチウムなどを電気化学的に吸収または放出できる物質をいう。本発明における準活物質は、水素やリチウムなどの活物質を電気化学的に吸収及び放出する物質である。吸収及び放出される活物質は、結果的に活物質として放出されれば良く、準活物質中に活物質として含まれても、活物質と他の物質の化合物として含まれても良い。

【0011】

これらの活物質や準活物質は、三次元的な基体または二次元的な芯材に充填もしくは結着材等と共に塗着され、ついで必要に応じて加圧成形を施された、それぞれ1枚ずつの薄い板状の電極にして用いられるのが一般である。この両電極を、親水性を施したポリオレフィン系樹脂繊維から成る不織布を介して渦巻状に捲回して電極群を作製し、次いで、これを一方が閉じた円筒形状の金属製ケースに挿入し、アルカリ電解液を注液した後、合成樹脂製のガasketを介して、正極端子と安全弁を兼ね備えたキャップで封口し、完成電池として使用される。なお、この電池はNi/Cd電池やLi-ion電池と同様に、電池容量は正極の充放電容量に規制されている。つまり、電池容量のバラツキは、多少の活物質利用率の違いによる誤差は否めないが、一枚の正極に充填もしくは塗着された活物質重量のばらつきにほぼ対応する。

【0012】

さきに述べたように、本来、小型二次電池は高率放電を必要とする用途に用いられてきたため渦巻状の電極群構造が必要とされてきたが、最近、Ni/MH電池においては、一層の高率放電を要求する移動用電源市場への展開が図られるにつれ、従来以上に薄くて長い電極を用いる渦巻状の電極群構造が注目され出した。

【0013】

また、この用途では、電源電圧が従来より遥かに高い数百ボルトの高電圧で 사용되는ので、1.2V系の電池では多数のセルがシリーズで用いられる。例え

ば、最近量産化されたHEV用の電池は、Dサイズの円筒密閉形Ni/MH電池240セルもしくは120セルがシリーズに接続されて用いられている。

【0014】

このような場合、容量の小さい電池は全体の電池容量を規制すると共に過放電や過充電のダメージを受けやすく、この影響で電源全体として容量が小さく、サイクル寿命も短くなることがある。とくにこの用途では致命的な問題とも言える。従って、使用する各電池間の容量バラツキが小さいことが、電源の信頼性に今まで以上に重要になってきた。

【0015】

そのため、円筒密閉形Ni/MH電池における、とくに電池容量を規制する正極においては、以下の3項目の改善検討が容量バラツキの低減に対して成されている。

1. 物質粉末の充填もしくは塗着のバラツキを低減する工法や装置の改良。
2. 電極の重量を測定し、ほぼ同重量の電極を選別する。
3. 電池の放電容量を測定し、ほぼ同容量の電池を選別する。

【0016】

また、先に述べたように、この用途では、今までの汎用電池以上に高率放電が必要なので、両電極は通常より薄くして使用される。このため、充放電の繰り返しのつれて生じる両電極の膨張が原因で、電極群の一部が同心円状からの歪を生じ易くなり、場合によっては電極の歪の部分がセパレータを突き破って微小短絡を起こす危険性も新たに生じてきた。なお、この危険性は、すでに電極の薄型化が進んでいるLi-ion電池においても認められる現象でもある。

【0017】

つまり、渦巻状の電極群構造を用いるNi/MH電池やLi-ion電池では、電池の小型軽量化するための手段である電極の薄型化がなされるにつれ長い電極が使用される場合、充放電に伴う電極の膨張による渦巻状の電極群の歪が顕著になり、場合によっては電池が微小短絡を起こすことが多くなってきた。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記の電池容量のバラツキ低減を図ろうとする前記 1. の改善策では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を主材料とする活物質粉末の単位面積あたりの定量充填または定量塗着がかなり進歩し、例えば従来の $\pm 7 \sim 10\%$ のバラツキが $\pm 3 \sim 5\%$ くらいには減少するが、それでも数百セルをシリーズで使用する HEV 用電源などには、まだ不十分である。前記 2. の改善策では、重量によるランクを設けることにより、ある重量幅での活物質充填量が管理でき、電池容量もある程度の幅で管理できるが、全体の容量バラツキは依然として低減できない。前記 3. の改善策では、前記 2. の改善策と同様な考え方であり、直接、電池容量を測定するだけに精度が上がる。しかし、正確な電池容量を得るには、数サイクルの充放電が必要であり、煩雑であると共に、前記 2. の改善策と同様全体の容量バラツキは依然として低減できない。また、前記した微小短絡の防止については、微小短絡を解決する新たな方策は報告されていない。

【0019】

本発明は、上記の課題を解決するもので、容量バラツキが極めて少なく、微小短絡も抑制できる渦巻状電極群及びその渦巻状電極群を備えた電池であり、数百個の電池をシリーズに接続して使用するハイブリッド電気自動車 (HEV) などの移動用電源に使用する電源の高信頼性化、つまり各電池間の容量のバラツキが極めて小さく、且つ長寿命である二次電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明は、正極と負極とがセパレータを介して渦巻状に捲回されたほぼ同心円状もしくは楕円状の電池用電極群において、前記正極及び／又は前記負極が複数枚の電極板の組み合わせにより構成され、前記正極及び／又は前記負極におけるそれぞれの前記組み合わせは主材料である活物質または準活物質の合計重量がほぼ一定値となるように構成され、複数枚で構成される電極における各電極板が間隔を開けてシリーズに捲回されている電池用電極群を採用することにより、これらの課題を同時に解決するものである。

【0021】

円筒密閉形 Ni/MH 電池を一例として取り上げ説明を続けると、少なくとも

この電池の電池容量を規制する正極は、複数枚の正極板をシリーズに用いる構成法を採用する。その中で、複数枚の正極板の重量合計が一定値になるように調整して、各電池の活物質量を揃えることによって電池容量のバラツキを押さえ、且つシリーズに捲回する時の各正極板間の距離を僅かでも離すことにより、充放電の繰り返しによる電極膨張に起因する電極群の歪を吸収する。

【 0 0 2 2 】

これにより、各電池間の容量バラツキが極端に低減でき、同時に微小短絡の生じにくい円筒密閉形Ni/MH電池が得られ、また円筒状の電池ケースを側壁の厚さ(t_1)に対する底部の厚さ(t_2)の比(t_1/t_2)が1.5以上である電池ケース、つまり側壁面を薄くしたケースを前記電極群と共に用いることにより、特に移動用電源に用いる場合には更なる軽量化及び高容量化に大きな効果をもたらすものである。なお、容量バラツキが低減できることにより、電池設計段階時に設ける正負極の容量バランスに余裕ができ、結果として高容量な円筒密閉形Ni/MH電池を得ることになる。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

本発明は、特にNi/MH電池に限定されるものではないが、円筒密閉形Ni/MH電池を一例として取り上げ、図を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。

【 0 0 2 4 】

円筒密閉形Ni/MH電池は、図5に電池構造を示すように、一般に厚さが1mmにも満たない板状の正極1とさらに薄い板状の負極2が、合成樹脂繊維から成る不織布3を介して渦巻状に捲回されて金属ケース11に挿入される。

【 0 0 2 5 】

ついで、アルカリ電解液をこの電極群に注液後キャップによりガスケット10を介して封口される。なお、このキャップは、正極端子8を兼ね、また電池内圧の異常上昇の際にガスを逃がすための安全弁9が備えられている。

【 0 0 2 6 】

通常、一枚の正極、一枚の負極及びセパレータからなる電極群は、本発明では

、図 1 又は図 2 に例を示すように、2 枚の正極板 1 - a 及び 1 - b と 2 枚の負極板 2 - a 及び 2 - b が、セパレータ 3 を介してそれぞれがシリーズに渦巻状に巻回されている。

【 0 0 2 7 】

この電極群構成に先立って、それぞれ 2 枚の電極は重量がほぼ一定の重量つまり平均重量値に近くなるように選択され組み合わせられる。また、正極を構成する 2 枚の正極板間及び負極を構成する 2 枚の負極板間には、適切な間隔 y と x が設けられている。このとき、ほぼ一定の重量とは、 ± 1 重量%の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

このような正極と負極は、それぞれの電極重量が平均値に近くに調整できると、つまり活物質や準活物質の合計重量を一定値附近に調整できるため、各電池の電池容量が極めてよく揃う。また、前記に述べたように、充放電の繰り返しで生ずる電極の膨張、すなわち伸張が薄型の正負極を使用する渦巻状電極群では顕著に歪を生じさせ、場合によっては微小短絡に繋がることもあるが、本発明のように、電極板間に間隔 y や x を設けることで歪を吸収でき、この問題は大きく抑制できる。

【 0 0 2 9 】

前記では円筒密閉形 Ni / MH 電池の例を取り上げ、その中でも正極 2 枚と負極 2 枚による構成を説明したが、先にも記載したように電池容量を規制する正極だけでも複数枚にしても良く、両電極とも複数枚にしても良い。なお、すでにきわめて薄い両極を採用している $Li-ion$ 電池でも理屈的に同様な効果が期待できる。

【 0 0 3 0 】

本発明の電池用電極群における前記正極版及び前記負極は、前記正極及び前記負極を構成する複数枚の電極板のそれぞれが少なくとも 2 つ隅が面取り加工されていることが好ましく、より好ましくは電極板の全ての隅である 4 つの隅が面取り加工されていることである。前記電極板の 2 つの隅が面取り加工される場合には、適切な間隔をあけて隣接する電極に対応する側の 2 つの隅が面取り加工され

ていることが好ましい。前記正極及び前記負極を構成する複数枚の電極板のそれぞれが少なくとも2つの隅が面取り加工されていない場合には、電極板に硬度が高い材質のものを使用した際に、充放電の繰返しによる電極板が伸長することにより電極板の角がセパレータに食込み又は破れを生じさせるからである。前記面取り加工は、特に限定されるものではないが、公知の方法により曲率半径が1 mmとなる加工である1 C面取り加工を行うことが食込み又は破れの防止と加工の容易さとのバランスから好ましい。

【0031】

前記においても説明されているが、本発明における複数枚で構成された電極の各電極板は、一の電極板に対して捲回方向に間隔を空けて他の電極板がシリーズに捲回されるものである。前記間隔は、充放電の繰返しによる伸長により、電極板が隣の電極板に接触し、さらに盛り上がることがない距離を設定する必要がある。この間隔は、使用する活物質の材料と充填密度、基体の強度（金属箔の厚さ）、電極板の捲回方向の長さ等で決められるものであるから、数値限定は困難であるが、活物質材料が10～20%膨張する一般的な場合は、概ね、電極板長さの1～5%であれば良い。1%より狭い場合は、隣の電極と接触したのちにさらに盛り上がるなどの変形をきたし、微小短絡の危険が生じるため好ましくなく、5%より広い場合には活物質の減少が顕著になって電池容量の低下が問題となる。円筒密閉形Ni/MH電池において、正極及び負極が薄型ニッケル正極及び薄型金属水素化物負極の場合には、1.0～5.0 mmであることが好ましい。

【0032】

本発明の電池用電極群における正極及び負極は、セパレータを介して渦巻状で同心円状もしくは楕円状に捲回されるが、実質的に同心円もしくは楕円として捲回されればよく、完全に同心円もしくは楕円として捲回される必要はない。

【0033】

本発明の電池用電極群における複数枚の電極板の組み合わせで構成された電極の各電極板は、活物質または準活物質の合計重量がほぼ一定値となるように組み合わせられていれば良く、電極板の形状が互いに同一である場合に限定されるものではないが、電極のそれぞれにおいて電極板同士の面積が同一であることが好ま

しい。各電極板が同一面積である場合には、すべての電極板が一つの正規分布に納まるために軽量電極と重量電極の選別組み合わせが容易になり、逆に面積が異なる場合には2つ以上の正規分布となるため重量あわせが煩雑になるためである。

【0034】

本発明に電池用電極群は、薄型ニッケル正極と薄型金属水素化物負極とがセパレータを介して渦巻状に捲回されたほぼ同心円状の電池用電極群であって、前記薄型ニッケル正極が複数枚の正極板を順次シリーズに捲回されたものであり、前記薄型金属水素化物負極が一枚又は複数枚の負極板を順次シリーズに捲回されたものであり、複数枚の電極板で構成された電極において各電極板の活物質重量及び／又は準活物質重量の合計をほぼ一定の値に保つように複数枚の電極板が組み合わせられ、複数枚の電極板で構成された電極における複数枚の電極板が間隔を開けてシリーズに捲回され、複数枚の電極板で構成された電極における複数枚の電極板において捲き始め側の電極厚さが捲き終わり側の電極より薄いことを特徴とする電池用電極群としての態様を適用することができる。

【0035】

本発明の電池用電極群における前記態様において、それぞれの複数枚の電極板における捲き始め側の電極厚さが捲き終わり側の電極より薄いことにより、捲回の極率半径が小さい巻き始めで生じやすい電極のクラックを制御できると共に、導電性電極基体が相対的に多く含まれることにより、放熱を小さくすることができるために好ましい。

【0036】

本発明は、前記電池用電極群を電池ケースに封入し、正極リードと封口板をスポット溶接等の方法により接続した後に封口板を電池ケースの開口部でカシメて封口した二次電池についてでもある。

【0037】

本発明における二次電池は、本発明の前記電池用電極群がD、C、AA、AAA、AAAAなどの所望の外形サイズの電池ケースの容器内に封入されて封口されていることにより得ることができる。

【 0 0 3 8 】

本発明の二次電池における電池ケースは、本発明の二次電池をH E V用電池等の高容量化及び軽量化が望まれる用途に用いる場合には、側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が1. 5以上である軽量電池ケースを用いることが好ましく、さらに容器の側壁の耐圧強度に余裕があること及び底部へのスポット溶接で発生する亀裂防止をより確実にする観点から側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が2. 0～2. 5であることがより好ましい。本発明の二次電池がH E V用電池等に用いられる場合には、使用態様により二次電池の電池ケース底部に隣接する他の二次電池の正極端子が溶接により直接もしくは金属製のコネクターを介して接続されることから、電池ケース底部には変形または溶解することがなく、前記のセル間接続のコネクターとのスポット溶接に耐え得る厚さが必要となるため、電池ケースにおける側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) を1. 5以上とすることにより、電池ケースの側壁面の厚さと底部の厚さがほぼ同一である通常の電池ケースに比べ、底部の厚さをスポット溶接に耐え得る厚さを確保し、かつ側壁面を薄くすることによって電池ケースを材質の変更なしに約3 0 % 軽量化することが可能であり、同時に内容積が増加するので二次電池の高容量化が可能である。なお、前記溶接は、公知の溶接方法であり、スポット溶接部の溶接温度が1 0 0 0 ～3 0 0 0 ℃の範囲内で行われるものである。

【 0 0 3 9 】

本発明における二次電池において、側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が1. 5以上であるA A A Aサイズの電池ケースに使用する場合において、底部の厚さが約0. 2 mmであり側壁面の厚さが0. 1 1 mmである電池ケース ($t_2/t_1 = 1. 8 2$) を用いた場合には、同一材質であって、底部の厚さが約0. 2 mmであり側壁面の厚さが0. 2 mmである電池ケース ($t_2/t_1 = 1$) を用いた場合に比べて約5 %の電池容量の向上が可能となる。

【 0 0 4 0 】

本発明の二次電池における電池ケースの材質は、特に限定されるものではない

が、アルカリ蓄電池においては耐電解液性の点で鉄にニッケルメッキを施したものの、リチウム二次電池においては鉄の他に軽量化のためにアルミニウム又はアルミニウム合金を用いることが好ましい。

【0041】

前記電池ケースは、深絞り加工等の公知の方法で製造することができるが、側壁面を薄くして、側壁面の厚さ (t_1) に対する底部の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が 1.5 以上に形成するためにしごき一絞り加工により製造することが好ましい。電池ケースを何回にもわけて所望の電池ケース形状に近づけてゆく深絞り加工で製造する場合には、一般に、底部と側壁面の厚さがほぼ等しくなるが、しごき一絞り加工は金属板材を一回のスピンデルによる押し出し加圧により有底円筒容器を形成する方法であることから、スピンデルと金型間の間隔を調整することによって前記電池ケースを所望の側壁面の厚さを有する電池ケースに容易に形成することができる。

【0042】

本発明における二次電池の電池ケースにおいて、電池ケース内側には、機械的強度を確保するために、電池ケースの側壁面と底部との境界に沿って肉厚部が設けられていることが好ましい。前記肉厚部は、図 11 中 R に示す部で、電池ケース作成時に用いるスピンデルの先端部の外周を面取り加工しておくことによって対応する電池ケースの肉厚部を容易に設けられる。わずかな面取り加工されたスピンデルを用いても効果は認められるが、AA サイズの電池ケースでは 1C 面取りであれば電池容量の低下をきたさず適切である。

【0043】

本発明における二次電池は、前記電極を用いることにより電池の軽量化を図ることができ、側壁面が極めて薄く、底部の厚さ (t_1) に対する側壁面の厚さ (t_2) の比 (t_2/t_1) が 1.5 以上である電池ケースを用いることにより、より一層の軽量の二次電池を提供することができる。

【0044】

【実施例】

以下に本発明の具体例について説明する。

【 0 0 4 5 】

(電極用ペーストの調製例)

コバルト及び亜鉛を金属換算で 1 w t % 及び 3 w t % 固溶させた市販の球状水酸化ニッケル粉末 (1 0 0 重量部) に対し、酸化コバルト及び酸化亜鉛をそれぞれ 3 重量部及び 2 重量部を加えて混合し、これにカルボキシメチルセルローズ 0 . 5 w t % とポリビニールアルコール 0 . 1 w t % を溶解した水溶液を前記した混合物に対し 2 5 w t % 加えて練合し、ニッケル正極用のペーストを得た。

【 0 0 4 6 】

(電池ケースの製造例)

製造例 1 として、図 7 に示すように、円形に打ち抜いた厚さ約 0 . 3 m m のニッケルメッキ鋼板 (メッキ厚 1 μ m) を公知のスピンドル 1 2 による 1 回のしごき-絞り加工により形成した C サイズである有底円筒容器 1 3 を得た。具体的には、外径 2 5 m m 、側面厚 0 . 1 9 m m 、底部厚 0 . 3 m m である。なお、側面と底部の境界部の物理的強度低下を抑制するために前記境界の内側に肉厚部 R を設けることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

製造例 2 として、円形に打ち抜いた厚さ約 0 . 2 5 m m のニッケルメッキ鋼板 (メッキ厚 1 μ m) を用いた以外は製造例 1 と同様の方法により有底円筒状の A サイズの電池ケースを得た。なお、具体的には、外径 1 4 m m 、側面厚 0 . 1 6 m m 底部、厚 0 . 2 5 m m である。

【 0 0 4 8 】

(実施例 1)

予め、長さ方向の一端縁にニッケル製フォイルを溶接した市販の発泡状ニッケル多孔体に、実施例 1 と同様なペーストを充填し、次いで乾燥後に加圧を施して、図 3 (a) に示すような厚さ 0 . 4 m m 、幅 4 0 m m 、長さ 2 3 0 m m の正極板を得た。次いで、この正極板全ての重量を測定して 8 段階の重量別に分類し、重量平均値に近くなるように 2 枚の正極板を選別して電池用正極とした。

【 0 0 4 9 】

この正極と、汎用の M m N i 5 系合金を用いた厚さ 0 . 2 5 m m 、幅 4 0 m m

、長さ 580 mm の一枚の金属水素化物負極とを親水化处理したポリプロピレン製の不織布を介して、図 1 に示す電極群を構成した。捲回時には図中の y で示したように、2 枚の正極板を 3 mm の間隔に開けて渦巻状に構成した。なお、図 1 には負極も 2 枚の電極板で構成する例を示しているが、本実施例 1 では一枚の負極とした。この際は、図 4 に示すように、正極 1 に設けたニッケル製フォイル 4 は、セパレータ 3 からはみ出しており、キャップに溶接するリード端子 7 を切り抜いたドーナツ状の金属板 6 に溶接されている。従って、2 枚の正極板は多数の溶接点で金属板に繋がる構造であり、インピーダンスは大きく低下する。

【0050】

ここで、正極板 300 枚ずつを 10 回に分けて 3000 枚試作した時の全ての重量分布はほぼ正規分布し、 $\pm 3\sigma$ の範囲で $\pm 7\%$ のバラツキであった。これらを 8 段階に分別し平均値に近くなるように 2 枚ずつ組み合わせた正極のうち、ランダムに 500 組を重量測定すると、図 6 (d) に示すように平均値から $\pm 1\%$ 以内の分布に押さえることができた。

【0051】

この電極群を、製造例 1 において製造した C サイズの円筒密閉形電池用のケースに挿入し、約 30 wt % の KOH 水溶液を注液後封口して、図 5 に示した C サイズの円筒密閉形 Ni / MH 電池を作成し、この C サイズ電池 500 セルを、0.1 C で正極の理論容量 4500 mAh の 120 % を充電し、0.5 C で 1.0 V まで放電後、さらに 0.5 C / 120 % 充電し、1.0 C / 1.0 V まで放電を 2 サイクル繰り返したときの放電容量分布を図 6 (C) に示す。この結果、電池容量を $\pm 1.5\%$ 以内に押さえることができた。2 枚の正極を使用しない汎用の電池の場合は、バラツキが $\pm 8\%$ 程度であるから、極めてバラツキが低減できることが分かる。

【0052】

また、比較例 1 として、2 枚の正極板の間隔を 0.5 mm とした以外は実施例 1 と同様にして電極群を構成した。比較例 2 として、2 枚の正極板の間隔を 1 mm とした以外は実施例 1 と同様にして電極群を構成した。さらに、1 枚の正極を用いた以外は実施例 1 と同様にして電極群を構成し、比較例 3 とした。

【 0 0 5 3 】

実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 の電極群について、この電極群を、製造例 1 において製造した C サイズの円筒密閉形電池用のケースに挿入し、約 3 0 w t % の K O H 水溶液を注液後封口して、図 5 に示した C サイズの円筒密閉形 N i / M H 電池を作成し、各 1 0 0 セルについて、1 C で 1 5 時間充電し、1 時間休止後、1 C 電池圧が 1 . 0 V まで放電するサイクルを設定サイクルまで繰り返し行う充放電サイクル試験を行った。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 について、正極板の間隔が 3 m m の場合である実施例 1 を l 、正極板の間隔が 0 . 5 m m の場合である比較例 1 を m 、正極板の間隔が 1 m m の場合である比較例 2 を n 、1 枚の正極を用いた場合である比較例 3 を o として、結果を表 1 に示す。なお、表 1 中の短絡数合計欄において、分子が各設定サイクルの短絡数を合計したもの示し、分母がサイクル試験に使用した合計の試験セル数を示す。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	充放電サイクル試験の設定サイクル数					短絡合計数
	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	
l	0	0	0	0	0	0 / 5 0 0
m	0	0	0	0	1	1 / 5 0 0
n	1	2	1	4	8	1 6 / 5 0 0
o	1	1	3	6	9	1 8 / 5 0 0

【 0 0 5 6 】

この結果、1 m m の間隔でもかなりの微小短絡を低減する効果が認められるが、3 m m 離すと 5 0 0 サイクル後でも微小短絡が全く認められず、5 0 0 セルとも通常の充放電に耐えられた。これは、先にも述べたが、5 0 0 サイクルの充放電後に 3 m m の間隔がほとんどなくなっている減少から、充放電に伴う電極の伸張が吸収された結果、渦巻状電極群の局所的な歪が緩和されたためと考えられる

。したがって、それ以上の間隔を離しても同様な効果が得られると予測されるが、間隔を大きくするにつれ電池容量の低下をきたすため、5 mm程度以下が好ましい。

【0057】

この実施例では、正極が2枚の正極板からなる例を示したが、若干の煩雑な問題を除けば、枚数を多くするほどさらにバラツキが低減でき、また渦巻状電極群の歪も低減できる。これは、負極も複数枚にするほど、電池の容量バラツキは更に低下できるものである。

【0058】

また、巻き始め側のニッケル正極板の厚さが巻き終わり側より薄い場合は、極率半径の小さい巻き始め部で生じるクラックが抑制でき且つ同心円状に巻回しやすいので望ましい。

【0059】

なお、本実施例のような電極群の構成法を採用すれば、電池設計における正負極の容量比率に、通常の電池のような大きな余裕を設ける必要がなく、電池内のスペースに余裕ができるので、結果として電池容量の増加が可能である。

【0060】

さらに、本実施例と同様な理屈から、電池容量のバラツキ低減効果はすでに超薄型電極を正負極1枚ずつ使用するLi-ion電池にも適応でき、電極板間に設ける間隔は、汎用のLi-ion電池に見受けられる渦巻状電極群の歪の低減にも効果が大きいと考えられる。

【0061】

(実施例2)

予め、ニッケル製リードを溶接した市販の発泡状ニッケル多孔体に、調製例に記載のペーストを充填し、次いで乾燥後に加圧を施して、図3(b)に示すような厚さ約0.4 mm、幅約40 mm、長さ約150 mmの正極板を得た。

【0062】

次いで、この正極板全ての重量を測定して8段階の重量別に分別し、そこから2枚の正極板を重量平均値に近くなるように選択し、電池用正極とした。

【 0 0 6 3 】

この正極と、汎用のMmNi5系合金を用いた厚さ約0.25mm、幅約40mm、長さ約200mmの一枚の金属水素化物負極とを、親水性を施したポリプロピレン製の不織布を介して、図2に示すような電極群を構成した。巻回時には図中のyで示したように、2枚の正極板は3mmの間隔を開けて渦巻状に構成した。なお、図2には負極も2枚の電極板で構成する例を示しているが、本実施例2では一枚の負極とした。

【 0 0 6 4 】

本実施例2における電極群を、製造例2において製造したAAサイズの円筒密閉形電池用のケースに挿入し、約30wt%のKOH水溶液を注液後封口して、図5に示したAAサイズの円筒密閉形Ni/MHを得た。この場合も、実施例1と同様、電池間の容量バラツキが極めて小さく、500セルの容量バラツキは±1.5%以内であった。微小短絡の防止効果も有していた。

【 0 0 6 5 】

なお、正極を更に多数の正極板で、負極を複数枚の負極板で構成すると若干煩雑さが伴うが、その効果は実施例1と同様、更に容量バラツキが小さく且つ渦巻状の電極群の歪を減少できた。

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、渦巻状の電極群を備えたNi/MH電池などは、電池間容量バラツキが極めて小さくでき、その結果として平均容量を高めることができると共に充放電サイクルの繰り返して起きる微小短絡の防止も可能となり、ハイブリッド電気自動車（HEV）や電動アシスト自転車などの移動用電源に適した軽量の二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態による円筒密閉形Ni/MH電池用電極群の構成図

【図2】 本発明の一実施形態による円筒密閉形Ni/MH電池用電極群の構成図

【図 3】 (a) 本発明の一実施形態による円筒密閉形 N i / M H 電池用の 2 枚のニッケル正極板

(b) 本発明の一実施形態による円筒密閉形 N i / M H 電池用の 2 枚のニッケル正極板

【図 4】 本発明の一実施形態である図 3 (b) のニッケル正極板を用いた円筒密閉形 N i / M H 電池用電極群の断面図

【図 5】 本発明の一実施形態による円筒密閉形 N i / M H 電池の構成図

【図 6】

(c) 実施例電池 5 0 0 セルの放電容量分布を示す図

(d) 実施例電池 5 0 0 セルに用いた正極の重量分布を示す図

【図 7】 しごき一絞り加工工程

【図 8】 しごき一絞り加工工程により製造された電池ケースの拡大断面図

【図 9】 1 C 面取り加工された電極板

【符号の説明】

1 : 正極

1 - a : 2 枚で構成される正極のうちの 1 枚

1 - b : 2 枚で構成される正極のうちの 1 枚

2 : 負極

2 - a : 2 枚で構成される負極のうちの 1 枚

2 - b : 2 枚で構成される負極のうちの 1 枚

3 : ポリプロピレン製繊維の不織布から成るセパレータ

4 : 正極板リード

4' : 正極板リード

5 : 負極板リード

6 : 正極の集電金属板

6' : 負極の集電金属板

7 : 正極リード端子

7' : 負極リード端子

8 : 正極端子

9 : ゴム弁体

1 0 : ナイロン製ガスケット

1 1 : 金属ケース

1 2 : スピンドル

1 3 : 有底円筒容器

1 4 : 金型

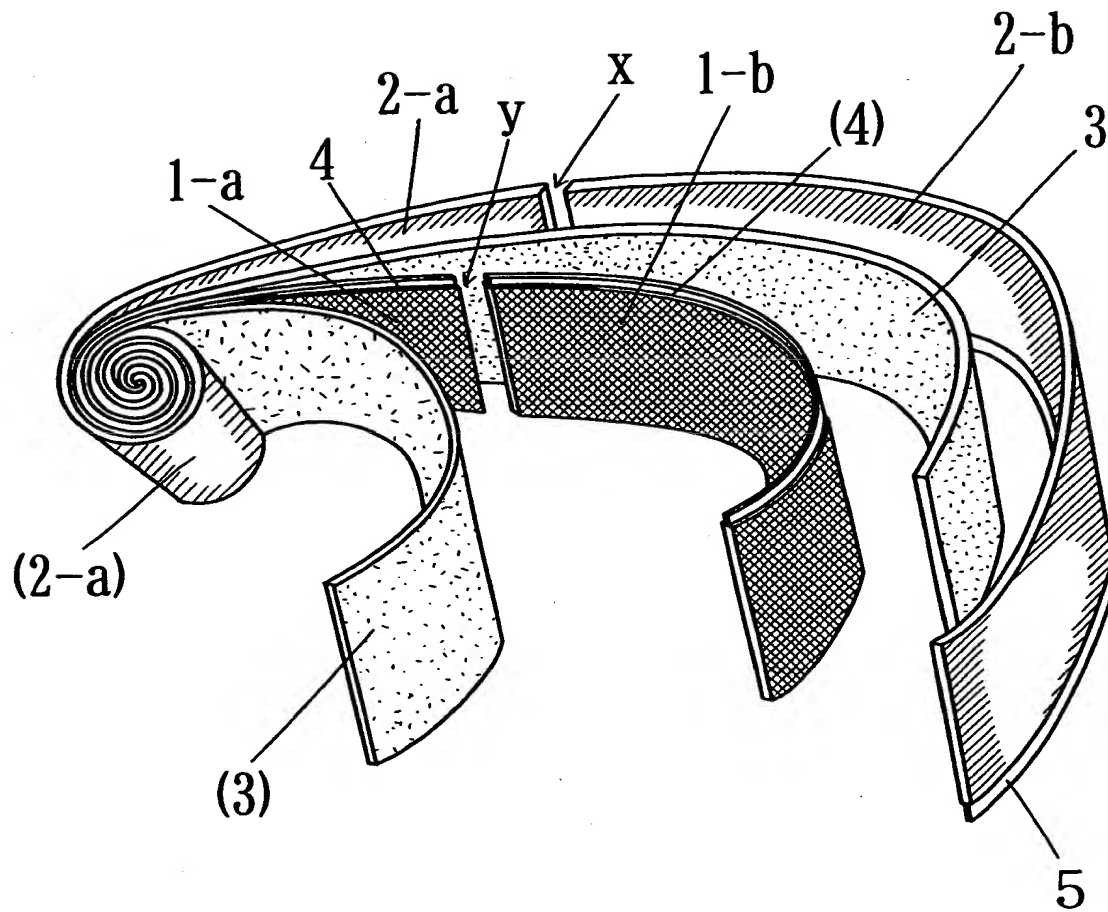
1 5 : 電池ケース側壁面

1 6 : 電池ケース底面

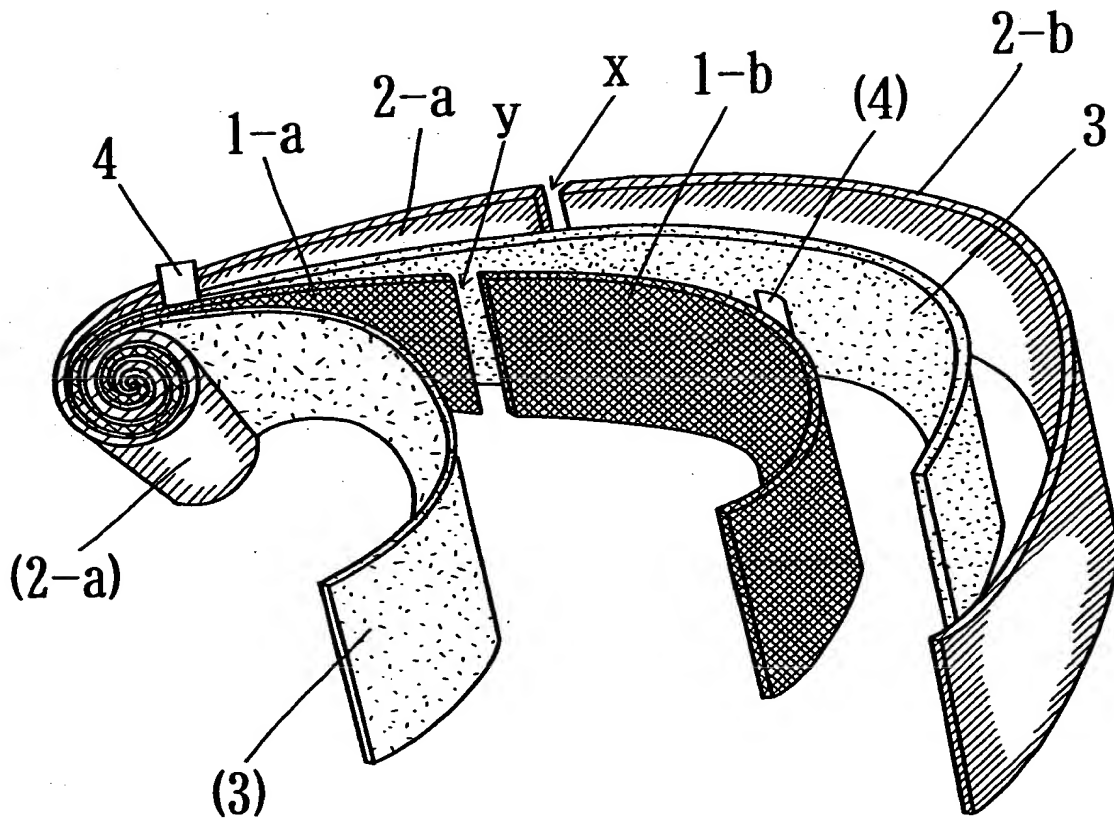
R : 肉厚部

【書類名】 図面

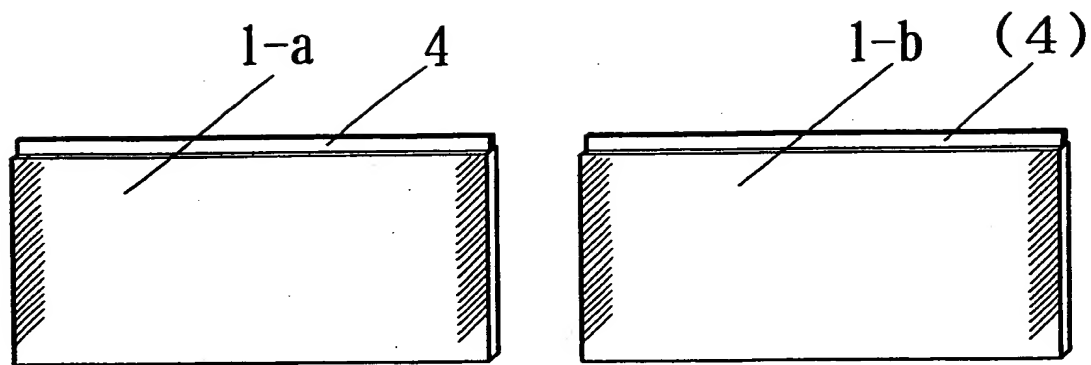
【図 1】



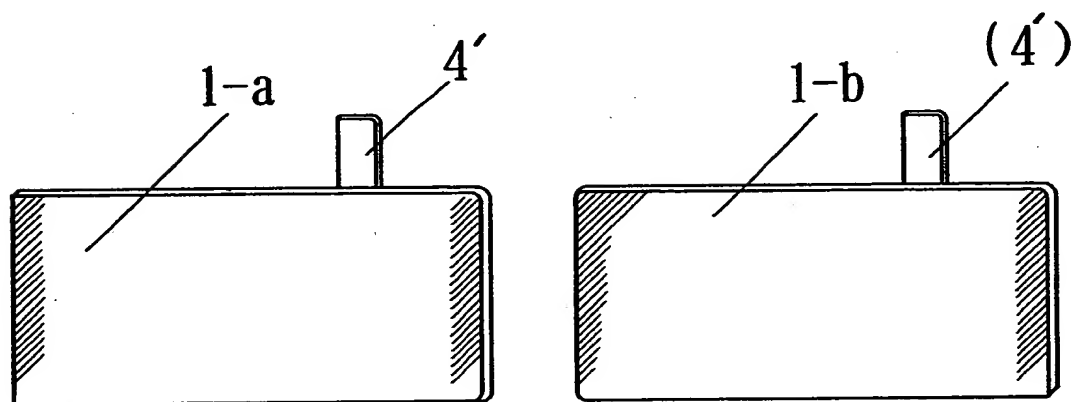
【図 2】



【図 3】

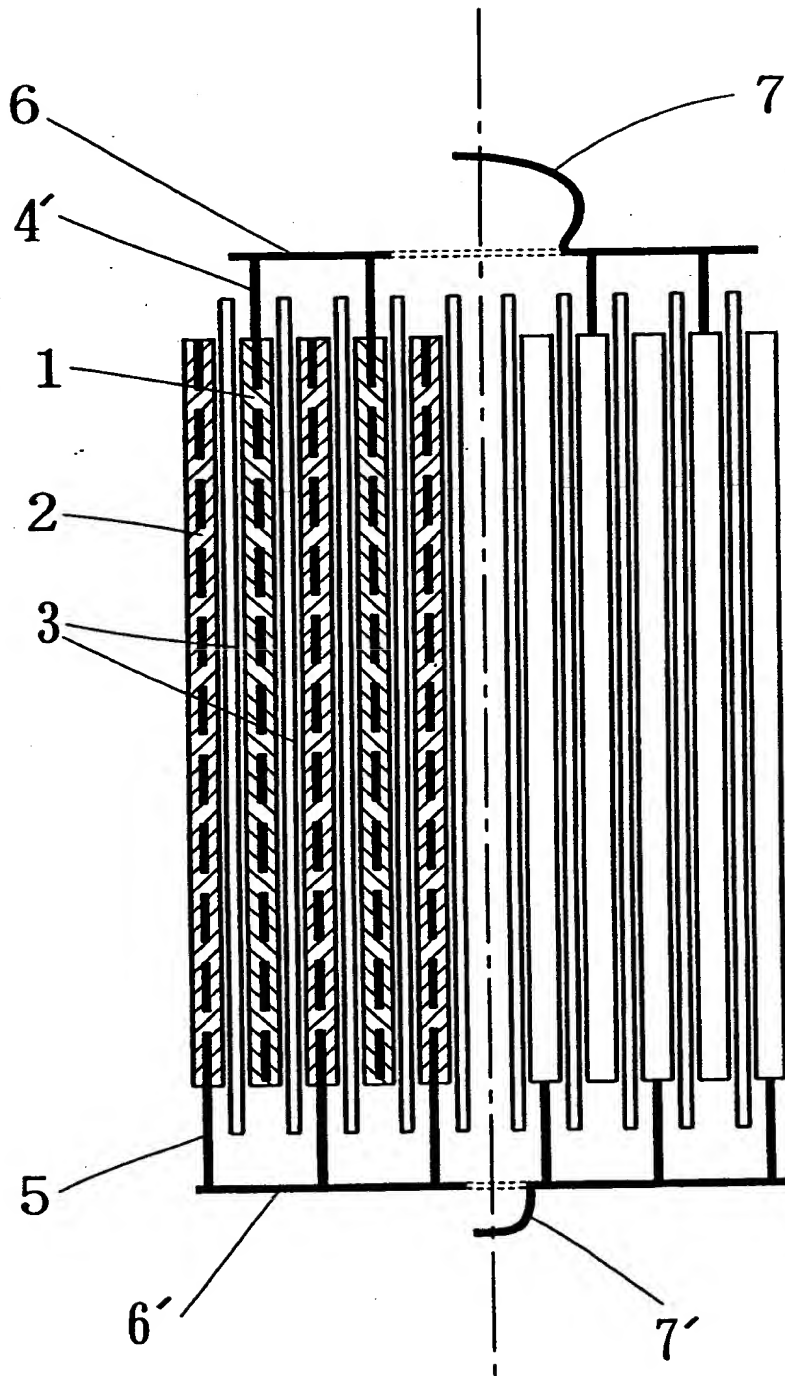


(a)

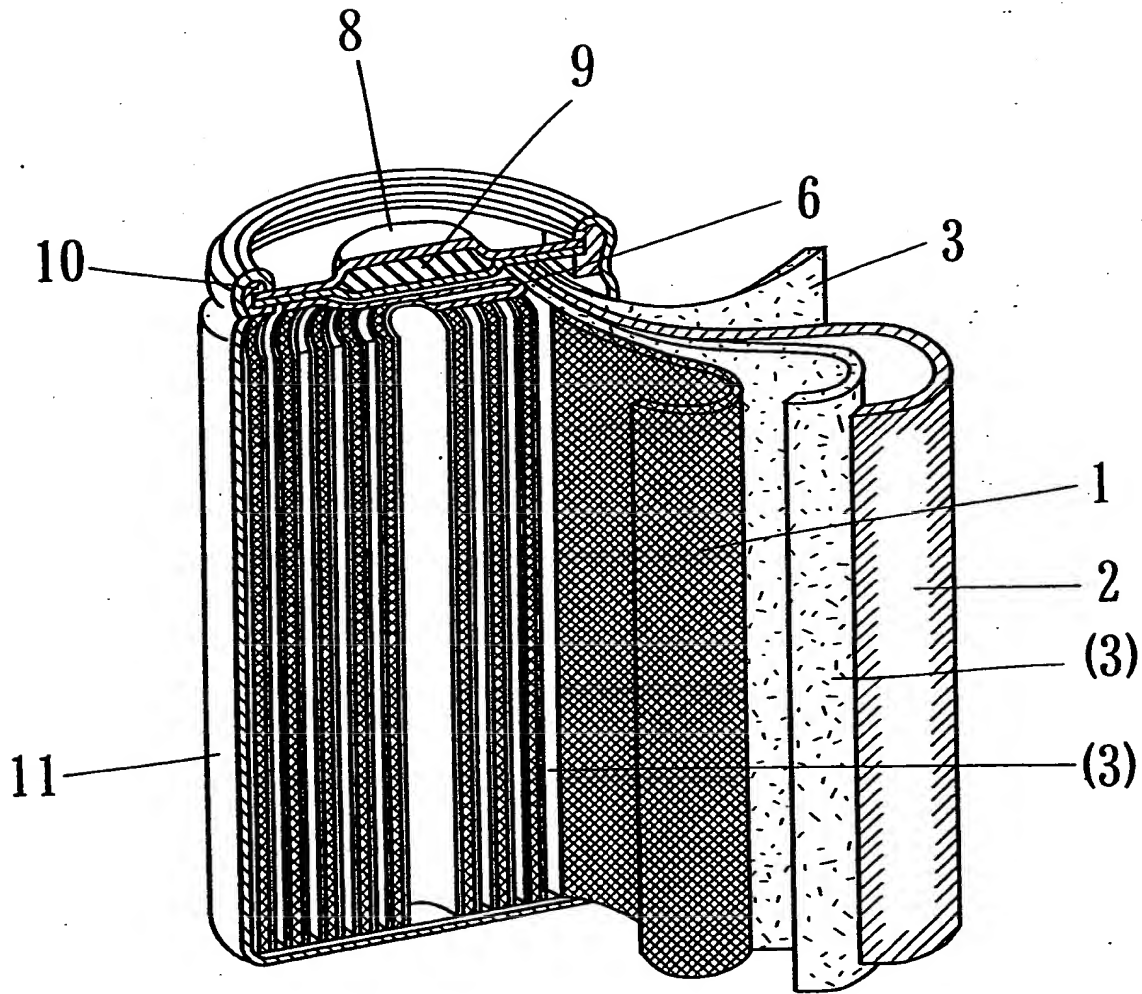


(b)

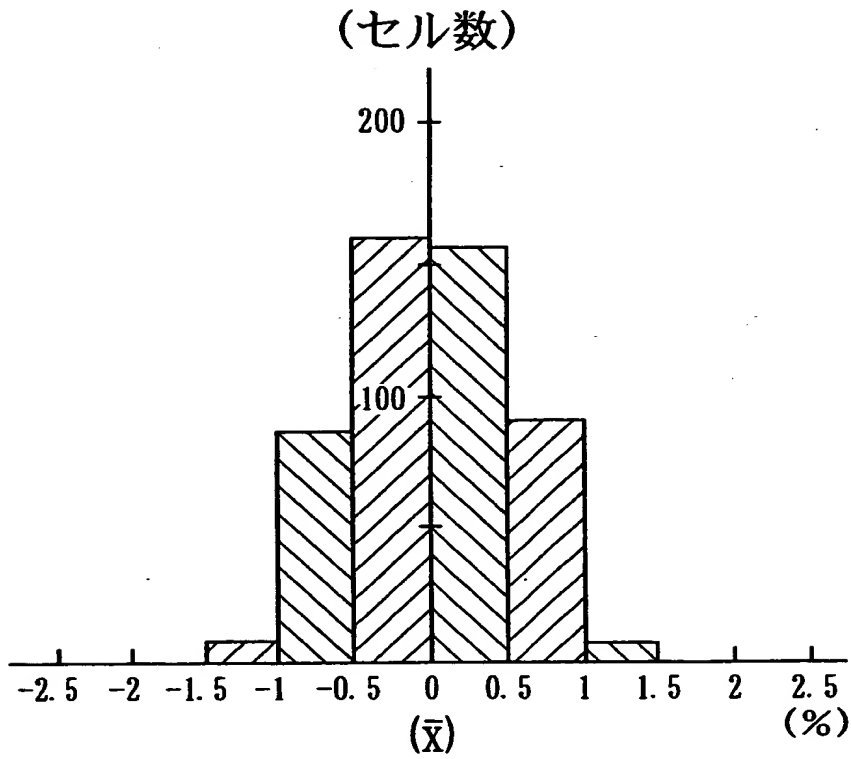
【図4】



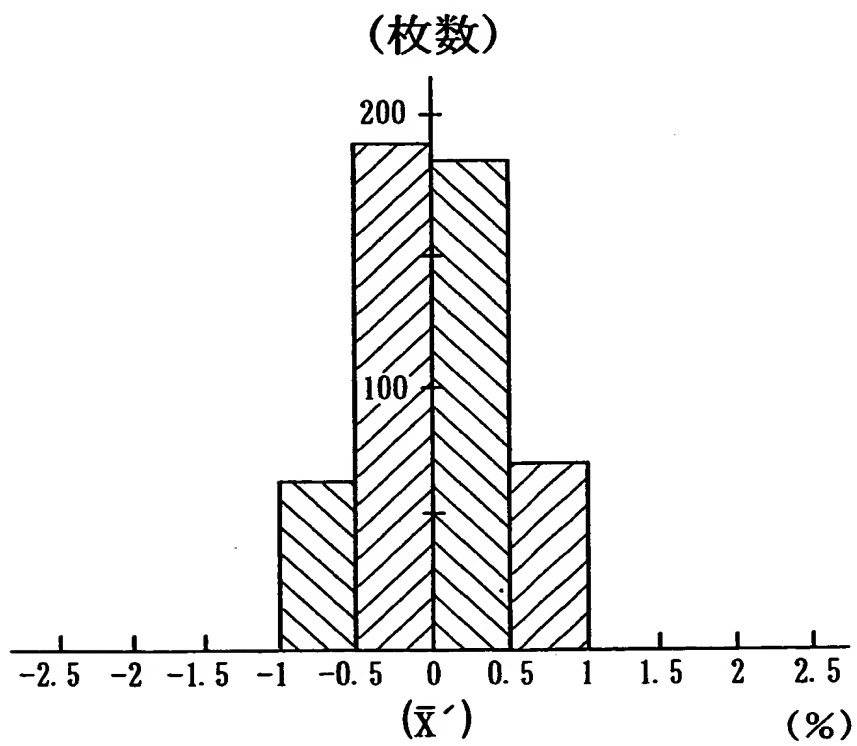
【図5】



【図6】

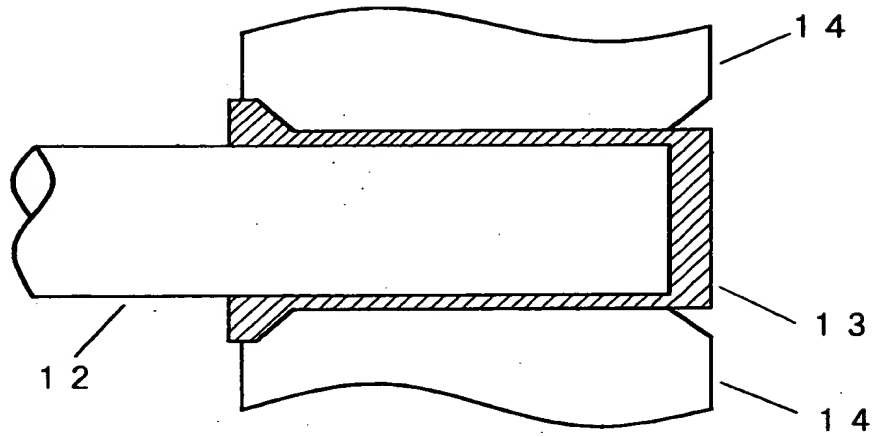


(c)

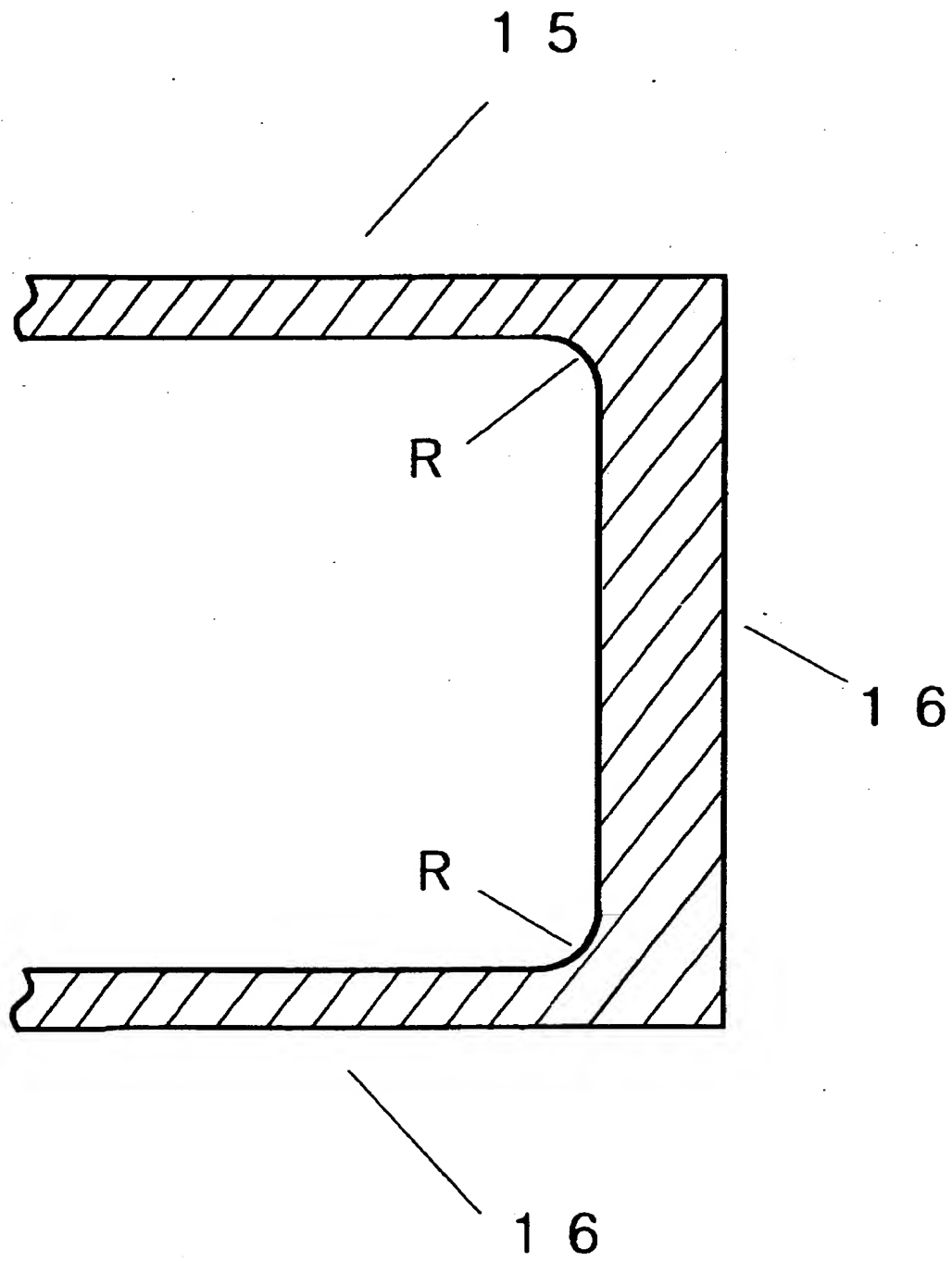


(d)

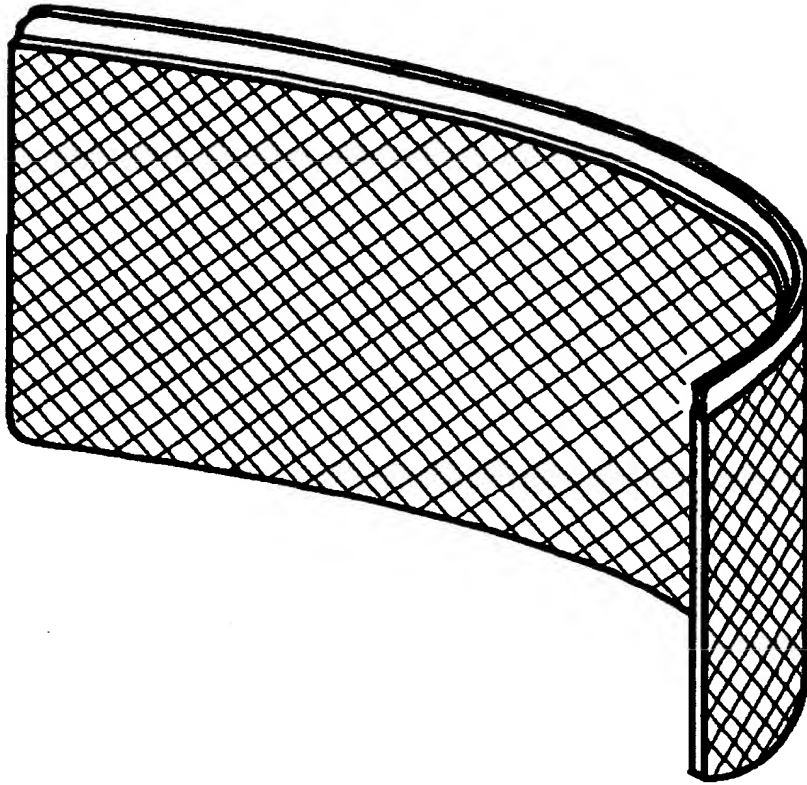
【図 7】



【図 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池間の容量バラツキが著しく低下し、充放電を繰り返しても微小短絡が生じにくい、薄型電極を用いる渦巻状の電極群及びその電極群を備えた電池を提供する。

【解決手段】 一定の重量になるように選択された、複数枚の薄型正極板から成る正極および／または複数枚の薄型負極板から成る負極を、セパレータを介し渦巻状に捲回して電極群を作製する。さらに、この電極群を電池ケースに挿入し、次いで電解液を注液後、キャップで封口した電池を作製する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500407983]

1. 変更年月日 2000年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市天王寺区上汐3丁目8番10号
氏 名 松本 功

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005913]

1. 変更年月日 1990年 9月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町1丁目2番1号

氏 名 三井物産株式会社